



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|--|-----------|---|
| (51) Classification internationale des brevets ⁵ : A23L | A2 | (11) Numéro de publication internationale: WO 93/25088 (43) Date de publication internationale: 23 décembre 1993 (23.12.93) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/00530 (22) Date de dépôt international: 3 juin 1993 (03.06.93) (30) Données relatives à la priorité: 92/06839 5 juin 1992 (05.06.92) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): V. MANE FILS S.A. [FR/FR]; 620, route de Grasse, F-06620 Bar-Sur-Loup (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : MANE, Jean [FR/FR]; Domaine Saint-Mathieu, 290, route de Saint-Mathieu, F-06130 Grasse (FR). ZUCCA, Joseph [FR/FR]; "Les Genêts" Villa Fl, 54, boulevard Guillaume-Apollinaire, F-06600 Antibes (FR). | | (74) Mandataires: BOULINGUIEZ, Didier etc. ; Cabinet Plas-seraud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cédex 09 (FR). (81) Etats désignés: JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.</i> |
| (54) Title: METHOD FOR OBTAINING A NATURAL VANILLA AROMA BY TREATMENT OF VANILLA BEANS, AND AROMA THUS OBTAINED (54) Titre: PROCEDE D'OBTENTION D'AROME NATUREL DE VANILLE PAR TRAITEMENT DES GOUSSES DE VANILLE ET AROME OBTENU (57) Abstract <p>The invention relates to a method for obtaining a natural flavour of vanilla, which comprises bringing vanilla beans in contact with enzymes of the pectinase, cellulase and/or hemicellulase type, and making a β-glucosidase enzyme react, and extracting the natural vanilla flavour thus obtained.</p> (57) Abrégé <p>L'invention a pour objet un procédé d'obtention d'un arôme naturel de vanille consistant à mettre en contact des gousses de vanille avec des enzymes du type pectinase, cellulase et/ou hémicellulase, à faire agir une enzyme du type β-glucosidase, et à extraire l'arôme naturel de vanille ainsi obtenu.</p> | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | |
|----|---------------------------|----|--|----|-----------------------|
| AT | Autriche | FR | France | MR | Mauritanie |
| AU | Australie | GA | Gahon | MW | Malawi |
| BB | Barbade | GB | Royaume-Uni | NL | Pays-Bas |
| BE | Belgique | GN | Guinée | NO | Norvège |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | NZ | Nouvelle-Zélande |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | PL | Pologne |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | PT | Portugal |
| BR | Brésil | IT | Italie | RO | Roumanie |
| CA | Canada | JP | Japon | RU | Fédération de Russie |
| CF | République Centrafricaine | KP | République populaire démocratique de Corée | SD | Soudan |
| CG | Congo | KR | République de Corée | SE | Suède |
| CH | Suisse | KZ | Kazakhstan | SK | République slovaque |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SN | Sénégal |
| CM | Cameroun | LK | Sri Lanka | SU | Union soviétique |
| CS | Tchécoslovaquie | LU | Luxembourg | TD | Tchad |
| CZ | République tchèque | MC | Monaco | TG | Togo |
| DE | Allemagne | MG | Madagascar | UA | Ukraine |
| DK | Danemark | ML | Mali | US | Etats-Unis d'Amérique |
| ES | Espagne | MN | Mongolie | VN | Viet Nam |
| FI | Finlande | | | | |

PROCEDE D'OBTENTION D'ARÔME NATUREL DE VANILLE
PAR TRAITEMENT DES GOUSSES DE VANILLÉ ET ARÔME OBTENU

La présente invention a pour objet un procédé d'obtention d'un arôme vanille par traitement de gousses de vanille. Elle vise également l'arôme obtenu à l'aide de ce procédé.

La vanille naturelle est produite par le vanillier à partir de glucose photosynthétisé selon un mécanisme CAM intermédiaire entre celui de CALVIN (C3) et celui de HATCH-SLACK (C4). Le glucose se transforme tout d'abord en Erythrose 4 Phosphate et en phosphoénol pyruvate qui, eux-mêmes, sont à l'origine des différents produits intermédiaires qui conduisent à la formation de glucovanilline. La glucovanilline est une forme glycosylée de la vanilline et représente une forme de stockage et de détoxification pour le vanillier.

Cette glucovanilline se forme au cours de la maturation du fruit, sur le vanillier, en 7 à 8 mois. La gousse mature contient 20% de glucovanilline dans la région du pédoncule, 40% au centre et 40% dans la partie extrême.

La vanilline dérive de la glucovanilline par hydrolyse par la β -glucosidase présente dans le fruit, au cours de ce qui est communément appelé la "préparation" des gousses. C'est au cours des 12 premiers jours de la "préparation" des gousses que se déroulent les principales réactions conduisant à la vanilline : plus de 50% de la vanilline est alors déjà synthétisée. Les étapes ultérieures permettent le développement de la suavité de l'arôme de la vanille.

Au cours de cette "préparation" qui dure plusieurs mois, se produit une importante perte de vanilline, due au lessivage de cette dernière ou à sa sublimation. Ainsi une gousse en fin de "préparation" contient seulement environ 2% de vanilline au lieu des 5 à 6% que l'on pourrait attendre d'après la teneur en glucovanilline présente dans le fruit mature. Afin d'essayer d'éviter ces pertes, tout à fait

sensibles, en vanilline, il a déjà été proposé d'extraire la vanilline des gousses, non plus en fin de "préparation", mais tout de suite ou peu de temps après la cueillette.

5 Ainsi le brevet français 88 10473 a proposé de procéder à la congélation des gousses vertes mûres de vanille, à une température comprise entre -5°C et -30°C puis de procéder à leur réchauffement avant d'extraire l'arôme de façon classique, par un solvant.

10 Selon ce brevet, ce procédé de congélation-décongélation permettrait d'obtenir au moins 80% de la vanilline escomptée d'après la teneur en glucovanilline présente dans les gousses vertes à la cueillette.

15 Ce procédé n'est cependant pas satisfaisant sur tous les plans. En effet, d'une part, il est assez dispendieux en énergie et, d'autre part, le rendement en vanilline ne reste que partiel.

20 Il est du mérite de la Société demanderesse d'avoir mis au point un procédé permettant l'obtention d'arôme de vanille avec un très haut rendement et dans des conditions opératoires relativement douces.

25 Le procédé selon l'invention est ainsi caractérisé par le fait que l'on met en présence des gousses de vanille avec des enzymes capables d'assurer la destruction, tout au moins partielle, des tissus et des cellules des gousses ainsi que la transformation de la glucovanilline en vanilline à l'aide d'au moins une β -glucosidase.

30 Les enzymes capables d'assurer la destruction, tout au moins partielle, des tissus et des cellules des gousses sont de préférence choisies parmi les enzymes de type pectinasique, cellulasique et hémicellulasique. On peut ainsi faire appel à des enzymes telles que le PECTINEX ULTRA SP ou le ROHAMENT PC. Ces enzymes du type pectinase, cellulase ou hémicellulase, peuvent être employées
35 simultanément ou, selon un mode de réalisation avantageux du procédé conforme à l'invention, de façon séquentielle. Par cette action de ces enzymes, qui conduit à la destruction

des structures tissulaires et cellulaires des gousses, un contact beaucoup plus important et beaucoup plus intense entre la glucovanilline présente dans le fruit et la β -glucosidase naturellement présente dans celui-ci peut être assuré. Le procédé conforme à l'invention permet donc de transformer très facilement, du fait de ces actions enzymatiques combinées, la presque totalité de la glucovanilline présente dans le fruit mature en vanilline. Selon une réalisation préférentielle de l'invention, l'action hydrolytique de la β -glucosidase naturelle du fruit est renforcée par l'addition de β -glucosidase exogène. Une telle β -glucosidase peut être trouvée aisément dans des préparations enzymatiques industrielles. On peut ainsi par exemple citer la POLYSACCHARASE L 151 ou la- β -glucosidase d'amandes commercialisée par la Société SIGMA.

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé conforme à l'invention, avant tout traitement enzymatique on met les gousses ayant subi un broyage préalable, à macérer en présence d'eau. Le broyage peut également être réalisé en présence d'eau dans laquelle les gousses sont ensuite laissées à macérer.

Cette macération est destinée à faciliter les actions enzymatiques ultérieures. En effet, outre sa fonction d'hydratation des cellules de gousses de vanille afin de les rendre plus accessibles aux enzymes, elle permet la solubilisation des glucosides contenues dans ces cellules qui sont, comme notamment la glucovanilline, des substrats de la β -glucosidase. Accessoirement, la macération a également un rôle d'attendrissement de la consistance de la gousse de vanille facilitant encore l'action enzymatique. Les rôles conjugués de la macération permettent donc une attaque enzymatique plus homogène et plus complète.

Les préparations d'enzymes sont ensuite ajoutées aux gousses de vanilles macérées en une quantité de 26 à 1820 unités PGU et de préférence de 100 à 1300 unités PGU

d'enzymes de type pectinasique, cellulasique et/ou hémicellulasique par gramme de gousse sèche de vanille, et de 10 à 700 unités et de préférence de 50 à 500 unités β -glucosidase par gramme de gousse sèche de vanille. Une unité
5 PGU correspond à la quantité d'enzyme nécessaire pour réduire la viscosité d'une solution standard d'acide polygalacturonique à 20°C, à pH 3 et en 30 minutes. Une unité β -glucosidase est définie comme le nombre de
10 micromoles de glucose produit en une minute, à 65°C et à pH 5,5 à partir d'une solution de β -glucosides d'orge.

En général, les préparations commerciales d'enzymes sont ajoutées aux gousses de vanille macérées en une quantité de 0,1 à 7 % et de préférence en une quantité de 0,5 à 5 % par rapport au poids sec des gousses.

15 La quantité d'eau ajoutée aux gousses est de préférence comprise entre 10 et 750% du poids sec des gousses, de préférence située entre 10 et 400% de ce poids et plus préférentiellement encore entre 10 et 150 %. Le broyage préalable des gousses peut, quant à lui, s'effectuer
20 par tous moyens classiques.

La suspension de gousses broyées dans l'eau mise en présence des différentes préparations d'enzymes choisies parmi le groupe des enzymes de type pectinasique, cellulasique et/ou hémicellulasique et éventuellement β -glucosidase est alors agitée, à une vitesse située par exemple
25 entre 50 et 1000 tours/minute et, de préférence entre 100 et 500 tours/minute, la température du milieu réactionnel étant maintenue entre 15 et 60°C, et de préférence entre 30 et 55°C. Le temps de contact entre la suspension de gousses broyées et les différentes préparations enzymatiques est
30 alors maintenu pendant une durée de 1 heure à 48 heures, et de préférence entre 3 heures et 24 heures. Le pH du milieu réactionnel est quant à lui ajusté à une valeur comprise entre 4,5 et 6,5 à l'aide de soude ou d'acide phosphorique par exemple. Le pH peut cependant être ajusté et régulé à des valeurs différentes au cours du procédé, ceci afin

d'optimiser l'action des différentes enzymes utilisées. De préférence, conformément à l'invention, on fait subir le traitement enzymatique ci-dessus décrit aux gousses vertes matures mais il n'est cependant pas exclu d'utiliser le procédé selon l'invention sur des gousses séchées, préparées
5 selon les procédés traditionnels, ceci afin d'augmenter le rendement de récupération de la vanilline contenue dans lesdites gousses.

Une fois le traitement enzymatique terminé, l'arôme naturel de vanille est extrait du milieu réactionnel. Par arôme naturel de vanille, il faut entendre une préparation aromatisante de vanille (appelée également extrait pur de vanille) ou de la vanilline naturelle purifiée à partir de gousses de vanille. Par extraction, il faut
10 entendre tout moyen permettant l'obtention de l'arôme ci-dessus dénommé.

Ainsi, selon un mode de réalisation avantageux du procédé conforme à l'invention, après le traitement enzymatique, le milieu réactionnel est dilué par de l'éthanol (30 à 50% v/v final) pour stopper toute réaction enzymatique et pour mieux solubiliser l'arôme et la vanilline. Cette infusion est ensuite suivie d'une filtration ou d'une centrifugation ; le filtrat ou le surnageant, selon le cas, constituant la préparation
15 aromatisante de vanille.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé conforme à l'invention, après le traitement enzymatique, la fraction phénolique est séparée de la préparation obtenue par des moyens classiques connus en soi (par exemple, une extraction par un solvant approprié). La vanilline contenue dans cette fraction phénolique est ensuite purifiée par des moyens classiques également connus en soi (par exemple, une distillation fractionnée suivie d'une recristallisation).
25

L'invention pourra être mieux comprise à l'aide des exemples qui suivent et qui sont donnés à titre purement
35

illustratif.

EXEMPLE 1

Un flacon contenant 50 grammes de gousses de vanille d'Indonésie âgées d'environ 8 mois, préalablement broyées en présence de 100 g d'eau est amené à une température de 45°C puis maintenu à cette température pendant 3 heures, sous agitation à une vitesse de 150 tours/minute. Une quantité de 1 gramme de préparation enzymatique de marque PECTINEX ULTRA SP, titrant 26000 PGU/gramme est alors ajoutée dans cette suspension de gousses broyées. Après un temps d'incubation de 3 heures, toujours à une température de 45°C et sous une agitation de 150 t/minute, une quantité de 1 gramme de préparation enzymatique de marque POLYSACCHARASE 151 L, contenant une quantité importante de β -glucosidases (10 000 U/g), est additionnée au milieu et l'ensemble est agité pendant 12 heures à 45°C, le pH étant maintenu tout au long de la réaction à une valeur de 5,5. A l'issue du traitement ainsi décrit, le milieu réactionnel a été dilué par de l'éthanol (45 % v/v final), puis centrifugé.

La quantité de vanilline, dosée par HPLC, est de 6% rapportée au poids sec de gousse verte.

Les rapports vanilline/aldéhyde para-hydroxy benzoïque, vanilline/acide vanillique et vanilline/acide para-hydroxy benzoïque sont respectivement égaux à 17, à 25, et à 100.

Les mêmes gousses d'Indonésie, mais ayant subi un séchage et une "préparation" de type conventionnel, ont été infusées dans de l'éthanol à 45 %. Le rendement en vanilline n'est dans ce cas que de 1,75% rapporté au poids des gousses.

EXEMPLE 2

Des gousses de Madagascar "préparées" traditionnellement donnent un rendement en vanilline de 1,85% sec/sec lorsqu'elles sont traitées par une méthode classique alors qu'elles conduisent à un rendement de 2,15% lorsque le traitement enzymatique conforme à l'invention leur est

appliqué.

EXEMPLE 3

5 Un réacteur contenant 2000 litres d'eau et 550 kg de gousses de Madagascar "préparées" et broyées est inoculé avec un mélange de 11kg de pectinase et de cellulase titrant 26 000 PGU/g, de marque PECTINEX ULTRA SP. Le milieu est ensuite laissé macérer pendant 6 heures à 45°C avant que ne soient rajoutés 11 kg de préparation enzymatique de marque POLYSACCHARASE 151 L contenant 10 000 U/g de β -glucosidases.

10 Après 12 heures d'incubation à une température de 45°C et sous une vitesse d'agitation d'environ 150 tours/mn, le milieu est additionné d'éthanol (45 % v/v final) puis filtré pour obtenir une préparation aromatisante de vanille naturelle.

15 Rapportée au poids de gousses sèches de vanille, la teneur en vanilline récupérée est de 2,05%.

Les rapports entre vanilline et aldéhyde PHB, entre vanilline et acide vanillique et entre vanilline et acide PHB sont respectivement de 13,5, de 15,7 et 64.

20 Lorsqu'on effectue le même traitement mais sans le traitement enzymatique conforme à l'invention, le rendement en vanilline n'est plus que de 1,80% sec/sec.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un arôme naturel de vanille caractérisé par le fait que l'on met en contact des gousses de vanille avec des enzymes du type pectinase, cellulase
5 et/ou hémicellulase, que l'on fait agir une enzyme du type β -glucosidase, et que l'on extrait l'arôme naturel de vanille ainsi obtenu.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la mise en contact des gousses de vanille avec
10 les enzymes s'effectue dans un milieu aqueux comprenant de 10 à 750% d'eau, de préférence de 10 à 400% d'eau et plus préférentiellement encore de 10 à 150 % d'eau par rapport à la matière sèche des gousses traitées.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que les gousses de vanille sont
15 broyées et macérées dans un milieu aqueux avant la mise en contact avec les enzymes.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la mise en contact des
20 gousses de vanille avec les enzymes s'effectue à une température comprise entre 15 et 60°C, de préférence entre 35 et 55°C, à un pH de 4,5 à 6,5, et sous agitation.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le temps de mise en
25 contact des gousses de vanille avec les enzymes est de 1 heure à 48 heures et de préférence de 3 heures à 24 heures.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'enzyme du type β -
30 glucosidase est constituée par l'enzyme naturelle du fruit et par une β -glucosidase ajoutée.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que la quantité d'enzymes de
type pectinase, cellulase et/ou hémicellulase est de 26 à 1820 unités PGU, de préférence de 130 à 1300 unités PGU par
35 gramme de gousse sèche de vanille et le cas échéant, la quantité d'enzyme de type β -glucosidase est de 10 à 700

unités, de préférence de 50 à 500 unités par gramme de gousse sèche de vanille.

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que les gousses de vanille sont des gousses vertes ayant mûri sur le vanillier pendant une durée comprise entre 7 et 9 mois environ, ou des gousses de vanille séchées préparées selon les procédés traditionnels.

10 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'après le traitement enzymatique, l'arôme naturel de vanille est obtenu par une infusion du milieu réactionnel dans de l'éthanol à raison de 30 à 50 % v/v final, suivie d'une filtration ou d'une centrifugation.

15 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'après le traitement enzymatique, la vanilline naturelle est obtenue par extraction de la fraction phénolique du milieu réactionnel puis par purification à partir de cette fraction
20 phénolique, par des moyens classiques.



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|---|-------------|--|
| (51) Classification internationale des brevets ⁵ : A23L 1/23 | (A3) | (11) Numéro de publication internationale: WO 93/25088 (43) Date de publication internationale: 23 décembre 1993 (23.12.93) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/00530 (22) Date de dépôt international: 3 juin 1993 (03.06.93) (30) Données relatives à la priorité: 92/06839 5 juin 1992 (05.06.92) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): V. MANE FILS S.A. [FR/FR]; 620, route de Grasse, F-06620 Bar-Sur-Loup (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : MANE, Jean [FR/FR]; Domaine Saint-Mathieu, 290, route de Saint-Mathieu, F-06130 Grasse (FR). ZUCCA, Joseph [FR/FR]; "Les Genêts" Villa F1, 54, boulevard Guillaume-Apollinaire, F-06600 Antibes (FR). | | (74) Mandataires: BOULINGUIEZ, Didier etc. ; Cabinet Plas-seraud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cédex 09 (FR). (81) Etats désignés: JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> (88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 2 février 1995 (02.02.95) |
| (54) Title: METHOD FOR OBTAINING A NATURAL VANILLA AROMA BY TREATMENT OF VANILLA BEANS, AND AROMA THUS OBTAINED (54) Titre: PROCEDE D'OBTENTION D'AROME NATUREL DE VANILLE PAR TRAITEMENT DES GOUSSES DE VANILLE ET AROME OBTENU (57) Abstract The invention relates to a method for obtaining a natural flavour of vanilla, which comprises bringing vanilla beans in contact with enzymes of the pectinase, cellulase and/or hemicellulase type, and making a β -glucosidase enzyme react, and extracting the natural vanilla flavour thus obtained. (57) Abrégé L'invention a pour objet un procédé d'obtention d'un arôme naturel de vanille consistant à mettre en contact des gousses de vanille avec des enzymes du type pectinase, cellulase et/ou hémicellulase, à faire agir une enzyme du type β -glucosidase, et à extraire l'arôme naturel de vanille ainsi obtenu. | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | |
|----|---------------------------|----|--|----|-----------------------|
| AT | Autriche | GB | Royaume-Uni | MR | Mauritanie |
| AU | Australie | GE | Géorgie | MW | Malawi |
| BB | Barbade | GN | Guinée | NE | Niger |
| BE | Belgique | GR | Grèce | NL | Pays-Bas |
| BF | Burkina Faso | HU | Hongrie | NO | Norvège |
| BG | Bulgarie | IE | Irlande | NZ | Nouvelle-Zélande |
| BJ | Bénin | IT | Italie | PL | Pologne |
| BR | Brésil | JP | Japon | PT | Portugal |
| BY | Bélarus | KE | Kenya | RO | Roumanie |
| CA | Canada | KG | Kirghizistan | RU | Fédération de Russie |
| CF | République Centrafricaine | KP | République populaire démocratique de Corée | SD | Soudan |
| CG | Congo | KR | République de Corée | SE | Suède |
| CH | Suisse | KZ | Kazakhstan | SI | Slovénie |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SK | République slovaque |
| CM | Cameroun | LK | Sri Lanka | SN | Sénégal |
| CN | Chine | LU | Luxembourg | TD | Tchad |
| CS | Tchécoslovaquie | LV | Lettonie | TG | Togo |
| CZ | République tchèque | MC | Monaco | TJ | Tadjikistan |
| DE | Allemagne | MD | République de Moldova | TT | Trinité-et-Tobago |
| DK | Danemark | MG | Madagascar | UA | Ukraine |
| ES | Espagne | ML | Mali | US | Etats-Unis d'Amérique |
| FI | Finlande | MN | Mongolie | UZ | Ouzbékistan |
| FR | France | | | VN | Viet Nam |
| GA | Gabon | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 93/00530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 A23L 1/23

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 A23L; C12P; C11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | FR,A,1 156 084 (MC CORMICK) 12 May 1958 see page 1, column 2, paragraph 6 see page 2, column 1, paragraph 5- paragraph 7 see page 2, column 2, paragraph 5 see page 3, column 1, paragraph 5 - column 2, paragraph 2 --- | 1-6 |
| Y | DATABASE WPIL Section Ch, Week 8316, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 83-38370K & JP,A,58 043 757 (HASEGAWA) 14 March 1983 see abstract --- | 1-10 |
| Y | EP,A,0 416 713 (GIST-BROCADES ET I.N.R.A.) 13 March 1991 see page 31, line 14 - line 32 see claims --- | 1-10 |
| | --- -/-- | |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 September 1993 (07.09.93)

Date of mailing of the international search report

16 September 1993 (16.09.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 93/00530

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | FR,A,2 625 750 (FLAVOTROP BIOSYSTEMS) 13 July 1989, see claims --- | 1-10 |
| A | FR,A,2, 443 265 (J.-M.COTTE) 4 July 1980 see the whole document --- | 1-10 |
| A | EP,A,0 332 281 (GIST-BROCADES ET I.N.R.A.) 13 September 1989 see claims --- | 1-10 |
| A | EP,A,0 354 118 (ELF AQUITAINE) 7 February 1990 see the whole document --- | 1 |
| A | FOOD RESEARCH 1943, pages 343 - 351 F.E.ARANA 'Action of a beta-glucosidase in the curing of vanilla' see the whole document ----- | 1 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 93/00530

Demande Internationale No

| | | |
|--|--|---|
| I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷ | | |
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB | | |
| CIB 5 A23L1/23 | | |
| II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE | | |
| Documentation minimale consultée ⁸ | | |
| Système de classification | Symboles de classification | |
| CIB 5 | A23L ; C12P ; C11B | |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹ | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰ | | |
| Catégorie * | Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³ | No. des revendications visées ¹⁴ |
| X | FR,A,1 156 084 (MC CORMICK) 12 Mai 1958 voir page 1, colonne 2, alinéa 6 voir page 2, colonne 1, alinéa 5 - alinéa 7 voir page 2, colonne 2, alinéa 5 voir page 3, colonne 1, alinéa 5 - colonne 2, alinéa 2 --- | 1-6 |
| Y | DATABASE WPIL Section Ch, Week 8316, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 83-38370K & JP,A,58 043 757 (HASEGAWA) 14 Mars 1983 voir abrégé --- | 1-10 |
| Y | EP,A,0 416 713 (GIST-BROCADES ET I.N.R.A.) 13 Mars 1991 voir page 31, ligne 14 - ligne 32 voir revendications --- -/-- | 1-10 |
| <p>¹⁰ Catégories spéciales de documents cités:¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document antérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> | | |
| IV. CERTIFICATION | | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale | |
| 07 SEPTEMBRE 1993 | 16.09.93 | |
| Administration chargée de la recherche internationale | Signature du fonctionnaire autorisé | |
| OFFICE EUROPEEN DES BREVETS | VAN MOER A.M.J. | |

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième édition) (Janvier 1985)

| III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴ | | | (SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUEES SUR LA DEUXIEME FEUILLE) |
|--|---|--|---|
| Catégorie * | Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷ | No. des revendications visées ¹⁸ | |
| A | FR,A,2 625 750 (FLAVOTROP BIOSYSTEMS) 13 Juillet 1989 voir revendications --- | 1-10 | |
| A | FR,A,2 443 265 (J.-M.COTTE) 4 Juillet 1980 voir le document en entier --- | 1-10 | |
| A | EP,A,0 332 281 (GIST-BROCADES ET I.N.R.A.) 13 Septembre 1989 voir revendications --- | 1-10 | |
| A | EP,A,0 354 118 (ELF AQUITAINE) 7 Février 1990 voir le document en entier --- | 1 | |
| A | FOOD RESEARCH 1943, pages 343 - 351 F.E.ARANA 'Action of a beta-glucosidase in the curing of vanilla' voir le document en entier ----- | 1 | |